

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-298915

(43)Date of publication of application : 11.10.2002

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 2001-098184

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 30.03.2001

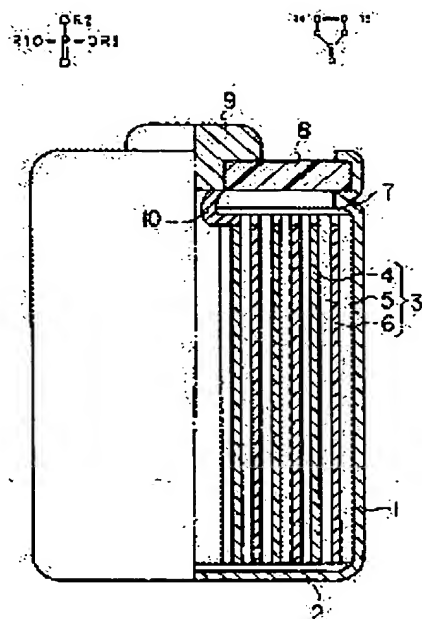
(72)Inventor : OTA HIDEO
KISHI TAKASHI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery having excellent discharging capacity and a charging-discharging cycle life while avoiding bursting and ignition without causing sudden rise of the battery temperature when a large current flows in a short circuit caused by such as a nail prick test.

SOLUTION: This nonaqueous electrolyte secondary battery is provided with a positive electrode 4 provided with active material containing a lithium contained metallic oxide containing Ni and at least one kind of element selected from a group comprising Al, Co, F, Mn, Ga, Ru and Nb, in a metal component; a negative electrode 6; and a nonaqueous electrolyte containing phosphoric ester expressed by a chemical formula 1, and vinylene-carbonate derivative expressed by a chemical formula 2.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-298915

(P2002-298915A)

(43) 公開日 平成14年10月11日 (2002. 10. 11)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マ-コード*(参考)

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

A 5 H 0 2 9

4/02

4/02

Z 5 H 0 5 0

4/58

4/58

C

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-98184(P2001-98184)

(22) 出願日 平成13年3月30日 (2001. 3. 30)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

東京都港区芝浦一丁目1番1号

(72) 発明者 太田 英男

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株

式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 岸 敬

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株

式会社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

最終頁に続く

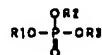
(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

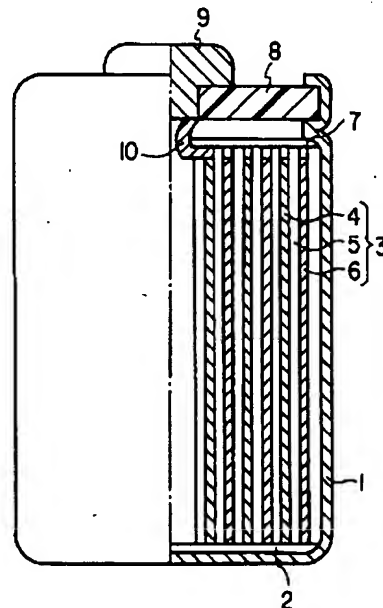
【課題】 釘刺し試験のような短絡状態で大電流が流れた際に電池温度が急激に上昇することなく、破裂及び発火が回避され、かつ放電容量及び充放電サイクル寿命に優れた非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 金属成分に、Al、Co、F、Mn、Ga、Ru及びNbよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素とNiが含まれているリチウム含有金属酸化物を含む活物質を備える正極4と、負極6と、下記化1に示す化学式で表わされるリン酸エステルと、下記化2に示す化学式で表わされるビニレンカーボネート誘導体とを含有する非水電解質とを具備することを特徴とする。

【化1】



【化2】



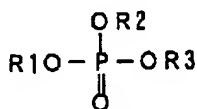
【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属成分に、Al、Co、F、Mn、Ga、Ru及びNbよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素とNiが含まれているリチウム含有金属酸化物を含む活物質を備える正極と、

負極と、

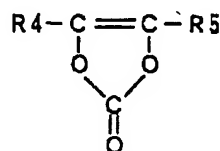
下記化1に示す化学式で表わされるリン酸エステルと、下記化2に示す化学式で表わされるビニレンカーボネート誘導体とを含有する非水電解質とを具備することを特徴とする非水電解質二次電池。

【化1】



但し、前記化1において、前記R1、前記R2及び前記R3は互いに同一であっても異なっても良く、炭素数が1～3のアルキル基を示す。

【化2】



但し、前記化2において、前記R4及び前記R5は互いに同一であっても異なっても良く、水素原子または炭素数が1～3のアルキル基を示す。

【請求項2】 前記非水電解質は、エチレンカーボネート(EC)及びメチルエチルカーボネート(MEC)をさらに含有することを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解質二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】非水電解質二次電池は、エネルギー密度が高く、かつ高電圧が得られるため、一般に広く使用されており、研究も進められている。非水電解質二次電池においては、液体状か、ゲル状か、もしくは固体状の非水電解質が使用されている。例えば、液体状の非水電解質としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の高誘電率溶媒に、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の低粘度溶媒を混合し、得られた混合溶液にLiPF₆、LiBF₄等の電解質を溶解させたものが知られている。一方、非水電解質二次電池の正極の活物質としては、LiCoO₂のようなリチウム含有コバルト酸化物が主に用いられている。

【0003】このリチウム含有コバルト酸化物に比べて高容量が得られ、かつ安価な正極活物質として、LiN

iO₂のようなリチウム含有ニッケル系酸化物が提案されている。しかしながら、リチウム含有ニッケル系酸化物を活物質として含む正極を備えた二次電池は、釘刺し試験などの安全性試験を行った際に電池温度が急激に上昇して発火に至るという問題点がある。

【0004】ところで、特開平11-260401号公開公報には、リン酸トリメチル(TMPA)を含む非水電解液(液体状の非水電解質)が自己消化性を有するため、空気中において燃え難いことが開示されている。また、前記公開公報に記載されている二次電池は、充放電サイクル中の負極劣化の進行が早いいため、充放電サイクル寿命が短いという問題点を有する。

【0005】

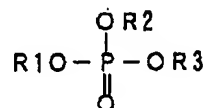
【発明が解決しようとする課題】本発明は、釘刺し試験のような短絡状態で大電流が流れた際に電池温度が急激に上昇することなく、破裂及び発火が回避され、かつ放電容量及び充放電サイクル寿命に優れた非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明に係る非水電解質二次電池は、金属成分に、Al、Co、F、Mn、Ga、Ru及びNbよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素とNiが含まれているリチウム含有金属酸化物を含む活物質を備える正極と、負極と、下記化3に示す化学式で表わされるリン酸エステルと、下記化4に示す化学式で表わされるビニレンカーボネート誘導体とを含有する非水電解質とを具備することを特徴とするものである。

【0007】

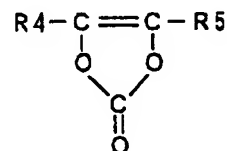
【化3】



【0008】但し、前記化3において、前記R1、前記R2及び前記R3は互いに同一であっても異なっても良く、炭素数が1～3のアルキル基を示す。

【0009】

【化4】



【0010】但し、前記化4において、前記R4及び前記R5は互いに同一であっても異なっても良く、水素原子または炭素数が1～3のアルキル基を示す。

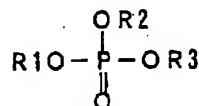
【0011】

【発明の実施の形態】本発明に係る非水電解質二次電池について説明する。

【0012】この非水電解質二次電池は、金属成分に、Al、Co、F、Mn、Ga、Ru及びNbよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素とNiが含まれているリチウム含有金属酸化物を含む活物質を備える正極と、負極と、下記化5に示す化学式で表わされるリン酸エステルと、下記化6に示す化学式で表わされるビニレンカーボネート誘導体とを含有する非水電解質とを具備する。

【0013】

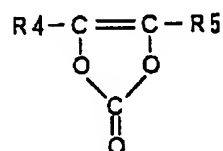
【化5】



【0014】但し、前記化5において、前記R1、前記R2及び前記R3は互いに同一であっても異なっても良く、炭素数が1～3のアルキル基を示す。

【0015】

【化6】



【0016】但し、前記化6において、前記R4及び前記R5は互いに同一であっても異なっても良く、水素原子または炭素数が1～3のアルキル基を示す。

【0017】以下、正極、負極及び非水電解質について説明する。

【0018】1) 正極

この正極は、正極集電体と、正極集電体の片面もしくは両面に担持される活物質含有層とを含む。

【0019】金属成分に、Al、Co、F、Mn、Ga、Ru及びNbよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素とNiが含まれているリチウム含有金属酸化物としては、例えば、以下の(1)または(2)に示す組成式で表わされるリチウム含有複合酸化物を挙げることができる。(1)または(2)に示す組成式で表わされるリチウム含有複合酸化物は、二次電池の放電容量を高くすることができる。

【0020】 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1-x}\text{O}_{u-y}\text{F}_y$ (1)

但し、モル比x、y及びuは、 $\{(y+0.05)/2\} \leq x < \{(y+1)/3\}$ 、 $y > 0$ 、 $1.9 \leq u \leq 2.1$ を示す。

【0021】 $\text{Li}_v\text{Ni}_{1-w}\text{M}_z\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ (2)

但し、前記MはAl、Co、Mn、Ga、Ru及びNbよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素で、モル比v、w及びzは、それぞれ、 $1.0 \leq v \leq 1.3$ 、 $0.05 \leq w \leq 0.5$ 、 $0.05 \leq z \leq 0.5$ を示す。

【0022】組成式(1)のリチウム含有複合酸化物に

ついて説明する。

【0023】この酸化物は、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 構造を含む結晶構造を有することが望ましい。また、酸化物中のニッケル成分をニッケルとコバルトとの固溶体か、またはニッケルとマンガンとの固溶体にするができる。さらに、モル比x及びyのさらに好ましい範囲は、 $\{(y+0.05)/2\} \leq x \leq \{(y+0.2)/2\}$ 、 $0 < y \leq 0.4$ である。

【0024】組成式(1)のリチウム含有複合酸化物は、例えば、以下に説明する方法で合成される。まず、リチウム水酸化物、リチウム酸化物、リチウム炭酸塩及びリチウム硝酸塩よりなる群から選ばれる少なくとも1種類のリチウム化合物と、ニッケル水酸化物、ニッケル酸化物、ニッケル炭酸塩及びニッケル硝酸塩よりなる群から選ばれる少なくとも1種のニッケル化合物と、リチウムフッ化物とをモル比0.85～1.0：0.8～0.95：0.05～0.35で混合する。得られた混合物を酸素雰囲気中にて550℃～600℃に保持した後、より好ましくは550℃にて5時間程度保持した後、酸素雰囲気中にて600℃～680℃で5時間以上焼成することによって前記酸化物を得る。

【0025】モル比(リチウム化合物：ニッケル化合物：リチウムフッ化物)のさらに好ましい範囲は、0.95～1.0：0.9～0.95：0.05～0.15である。また、焼成温度のさらに好ましい範囲は、650℃～680℃である。

【0026】組成式(2)のリチウム含有複合酸化物について説明する。

【0027】モル比v、w及びzのさらに好ましい範囲は、 $1.0 \leq v \leq 1.2$ 、 $0.1 \leq w \leq 0.3$ 、 $0.1 \leq z \leq 0.4$ である。

【0028】この正極は、例えば、活物質、導電剤、結着剤及び溶媒を混合することによりスラリーを調製し、このスラリーを集電体に塗布し、乾燥した後、加圧成形することにより作製される。

【0029】前記導電剤としては、例えばアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等を挙げることができる。前記導電剤は、酸素雰囲気中において150℃～250℃で5時間以上熱処理が施されていることが好ましい。

【0030】前記結着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリエーテルサルホン(PES)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体(EPDM)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)等を用いることができる。

【0031】前記集電体としては、例えばアルミニウム箔、ステンレス箔、ニッケル箔等を用いることが好ましい。

【0032】2) 負極

この負極は、リチウムイオンを吸蔵・放出する物質（材料）を含む。

【0033】リチウムイオンを吸蔵・放出する物質（材料）としては、例えば、炭素質物、カルコゲン化合物、軽金属等を挙げることができる。中でも、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物又はリチウムイオンを吸蔵・放出するカルコゲン化合物を含む負極は、二次電池のサイクル寿命などの電池特性が向上するために好ましい。

【0034】リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物としては、例えば、コークス、炭素繊維、熱分解気相炭素質物、黒鉛、樹脂焼成体、メソフェーズピッチ系炭素材料等を挙げることができる。前記メソフェーズピッチ系炭素材料の中でも、2500℃以上で黒鉛化したメソフェーズピッチ系炭素繊維、2500℃以上で黒鉛化したメソフェーズ球状カーボンが良い。このような炭素繊維または球状カーボンを含む負極は、容量が高くなるために好ましい。

【0035】リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質物は、示差熱分析で700℃以上に発熱ピーク、より好ましくは800℃以上に発熱ピークを有し、かつX線回折による黒鉛構造の(101)回折ピーク(P_{101})と(100)回折ピーク(P_{100})の強度比 P_{101}/P_{100} が0.7~2.2の範囲にあることが好ましい。このような炭素質物を含む負極は、リチウムイオンの吸蔵・放出を迅速に行うことができるため、二次電池の急速充放電性能を向上することができる。

【0036】リチウムイオンを吸蔵・放出するカルコゲン化合物としては、例えば、二硫化チタン(TiS_2)、二硫化モリブデン(MoS_2)、セレン化ニオブ($NbSe_2$)などを挙げることができる。このようなカルコゲン化合物を負極に用いると、前記二次電池の電圧は低下するものの前記負極の容量が増加するため、結果として前記二次電池の容量が向上される。更に、前記負極はリチウムイオンの拡散速度が大きいので、前記二次電池の急速充放電性能が向上される。

【0037】リチウムイオンを吸蔵・放出する軽金属としては、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、マグネシウム合金、リチウム金属、リチウム合金などを挙げることができる。

【0038】炭素質物もしくはカルコゲン化合物のようなリチウムイオン吸蔵・放出材料を含む負極は、例えば、リチウムイオン吸蔵・放出材料と結着剤と溶媒とを混合してスラリーを調製し、このスラリーを集電体に塗布し、乾燥した後、加圧成形することにより作製される。

【0039】前記結着剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体(EPDM)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、

カルボキシメチルセルロース(CMC)等を用いることができる。

【0040】前記集電体としては、例えば銅箔、ステンレス箔、ニッケル箔等を用いることが好ましい。

【0041】3) 非水電解質

この非水電解質の形態は、例えば、液状、ゲル状にすることができる。

【0042】液状非水電解質は、非水溶媒と、前記非水溶媒に溶解される電解質(例えば、リチウム塩)を含有する。

【0043】ゲル状非水電解質は、前記液状非水電解質と、前記液状非水電解質と複合化される高分子材料とを含む。

【0044】前記高分子材料としては、例えばポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリアクリレート、ポリエチレンオキサ이드(PEO)などを挙げることができる。

【0045】以下、非水溶媒及び電解質について説明する。

【0046】3-1) 非水溶媒

この非水溶媒は、前述した化5に示す構造式で表わされるリン酸エステルと、前述した化6に示す構造式で表わされるビニレンカーボネート誘導体とを含有する。

【0047】リン酸エステルの具体例としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、モノメチルジエチルホスフェート、ジメチルモノエチルホスフェートなどが挙げられる。これらのうち、トリメチルホスフェート、ジメチルモノエチルホスフェートは、釘刺し試験のように短絡状態で大電流が流れた際の電池温度上昇を十分に抑えることができるため、特に好ましい。

【0048】非水溶媒中のリン酸エステルの含有量は、1~30体積%の範囲内にすることが好ましい。リン酸エステル含有量を1体積%未満にすると、釘刺し試験のように短絡状態で大電流が流れた際に電池温度が急激に上昇する恐れがある。一方、リン酸エステル含有量が30体積%を超えると、非水電解質の還元分解が顕著に生じて長寿命を得られなくなる可能性がある。リン酸エステル含有量のさらに好ましい範囲は、3~15体積%である。

【0049】ビニレンカーボネート誘導体の具体例としては、ビニレンカーボネート、4-メチルビニレンカーボネート、4,5-ジメチルビニレンカーボネート、4,5-ジエチルビニレンカーボネート、4,5-ジプロピルビニレンカーボネート、4-エチル-5-メチルビニレンカーボネートなどが挙げられる。このようなビニレンカーボネート誘導体は、充電中に負極表面に保護皮膜を形成することができ、リン酸エステルの負極上での還元分解反応を抑制できるため、充放電サイクル特性を大幅に向上させることができる。

【0050】非水溶媒中のビニレンカーボネート誘導体

の含有量は、0.5～7体積%の範囲内にすることが好ましい。ビニレンカーボネート誘導体の含有量を0.5体積%未満にすると、非水電解質の還元分解反応が顕著に生じて長寿命を得られなくなる恐れがある。一方、ビニレンカーボネート誘導体の含有量が7体積%を超えると、負極表面に厚い保護皮膜が形成されて負極において不均一反応を生じやすくなるため、長寿命を得られなくなる可能性がある。ビニレンカーボネート誘導体含有量のさらに好ましい範囲は、1～5体積%である。

【0051】非水溶媒には、リン酸エステルとビニレンカーボネート誘導体の他に、これらとは異なる種類の他の非水溶媒を含有させることが好ましい。他の非水溶媒は、エチレンカーボネート(EC)(以下、第3の溶媒と称す)と、エチレンカーボネートより低融点であり、かつドナー数が18以下である1種以上の非水溶媒から構成される第4の溶媒を含むことが好ましい。但し、エチレンカーボネートのドナー数は16.4である。第3の溶媒及び第4の溶媒を含む非水溶媒は、黒鉛構造の発達した炭素物質を含む負極に対して安定で、電解液の還元分解または酸化分解が起き難く、さらに導電性が高いという利点を有する。

【0052】前記第4の溶媒としては、例えば、ジメチルカーボネート(DMC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、ジエチルカーボネート(DEC)、プロピレンカーボネート(PC)、 γ -ブチロラクトン(γ -BL)、アセトニトリル(AN)、酢酸エチル(EA)、トルエン、キシレン、酢酸メチル(MA)などが挙げられる。これらの第4の溶媒は、単独または2種以上の混合物の形態で用いることができる。中でも、鎖状カーボネートが好ましく、特にメチルエチルカーボネート(MEC)が好ましい。

【0053】前記第4の溶媒のドナー数は、16.5以下であることがより好ましい。また、前記第4の溶媒の粘度は、25℃において28cP以下であることが好ましい。

【0054】リン酸エステル、ビニレンカーボネート誘導体、第3の溶媒及び第4の溶媒を含む非水溶媒において、非水溶媒中の第3溶媒(エチレンカーボネート)の含有量は、10～80体積%であることが好ましい。この範囲を逸脱すると、導電性の低下あるいは溶媒の分解が生じて充放電効率が低下する恐れがある。第3溶媒含有量のさらに好ましい範囲は、20～75体積%である。非水溶媒中のエチレンカーボネートの含有量を20体積%以上にすることにより非水電解質の導電率を向上することができる。

【0055】リン酸エステル、ビニレンカーボネート誘導体、第3の溶媒及び第4の溶媒を含む非水溶媒においては、ECとMEC、ECとPCとMEC、ECとMECとDEC、ECとMECとDMC、ECとMECとPC

とDECの5種類を挙げることができる。これら5種類のうちのいずれかと、リン酸エステルと、ビニレンカーボネート誘導体とを含む非水溶媒においては、MECの含有量は30～70体積%とすることが好ましい。このようにMECの含有量を30～70体積%、より好ましくは40～60体積%にすることにより、導電率を向上できる。

【0056】液状非水電解質に炭酸ガス(CO_2)を溶解させることが好ましい。このような液状非水電解質は、非水溶媒の還元分解反応をさらに抑えることができるため、容量とサイクル寿命を向上することができる。

【0057】非水溶媒中の水分量は、50ppm以下にすることが好ましい。また、非水溶媒中の有機過酸化化物(例えばグリコール類、アルコール類、カルボン酸類)量は、1000ppm以下であることが好ましい。

【0058】3-2)電解質
電解質としては、例えば、過塩素酸リチウム(LiClO_4)、六フッ化リン酸リチウム(LiPF_6)、ホウフッ化リチウム(LiBF_4)、六フッ化砒素リチウム(LiAsF_6)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiCF_3SO_3)、ビストリフルオロメチルスルホンイミドリチウム $[\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]$ などのリチウム塩を挙げることができる。中でも、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を用いるのが好ましい。

【0059】前記電解質の前記非水溶媒に対する溶解量は、0.5～2モル/Lの範囲内にすることが望ましい。

【0060】本発明に係る非水電解質二次電池においては、正極と負極の間にセパレータを配置することができる。セパレータには、液状非水電解質及びゲル状非水電解質を保持させることができる。また、非水電解質としてゲル状非水電解質を層状にしたものを用いる際には、正極と負極の間にゲル状非水電解質層が配置されるが、この正極とゲル状非水電解質層の間並びに負極とゲル状非水電解質層の間にセパレータをさらに配置することができる。

【0061】セパレータとしては、例えば、合成樹脂製不織布、ポリエチレン多孔質フィルム、ポリプロピレン多孔質フィルム等を用いることができる。

【0062】本発明に係る非水電解質二次電池の一例を図1～図3に示す。

【0063】図1は、本発明に係る非水電解質二次電池の一例である円筒形非水電解質二次電池を示す部分切欠断面図で、図2は、本発明に係る非水電解質二次電池の一例である薄型非水電解質二次電池を示す断面図で、図3は、図2のA部を示す断面図である。

【0064】すなわち、ステンレスからなる有底円筒状の容器1は、底部に絶縁体2が配置されている。電極群3は、前記容器1に収納されている。前記電極群3は、

正極4、セパレータ5、負極6及びセパレータ5を積層した帯状物を前記セパレータ5が外側に位置するように渦巻状に捲回した構造になっている。

【0065】前記容器1内には、非水電解質が収容されている。中央部が開口された絶縁紙7は、前記容器1内の前記電極群3の上方に配置されている。絶縁封口板8は、前記容器1の上部開口部に配置され、かつ前記上部開口部付近を内側にかしめ加工することにより前記封口板8は前記容器1に固定されている。正極端子9は、前記絶縁封口板8の中央に嵌合されている。正極リード10の一端は、前記正極4に、他端は前記正極端子9にそれぞれ接続されている。前記負極6は、図示しない負極リードを介して負極端子である前記容器1に接続されている。

【0066】図2に示すように、例えばフィルム材からなる収納容器21内には、電極群22が収納されている。フィルム材としては、例えば、金属フィルム、熱可塑性樹脂などの樹脂製シート、金属層の片面または両面に熱可塑性樹脂のような樹脂層が被覆されているシート等を挙げることができる。非水電解質は、収納容器21内に収容されている。電極群22は、正極、セパレータ及び負極からなる積層物が扁平形状に捲回された構造を有する。前記積層物は、図3の下側から、セパレータ23、正極層24と正極集電体25と正極層24を備えた正極26、セパレータ23、負極層27と負極集電体28と負極層27を備えた負極29、セパレータ23、正極層24と正極集電体25と正極層24を備えた正極26、セパレータ23、負極層27と負極集電体28を備えた負極29がこの順番に積層された構造を有する。前記電極群22の最外周は、負極集電体28が位置している。帯状の正極リード30は、一端が電極群22の正極集電体25に接続され、かつ他端が収納容器21から延出されている。一方、帯状の負極リード31は、一端が電極群22の負極集電体28に接続され、かつ他端が収納容器21から延出されている。

【0067】なお、前述した図1では、正極と負極とセパレータとを含む積層物が渦巻状に捲回された電極群及び有底円筒状容器を備える円筒形非水電解質二次電池に適用した例を説明したが、例えば、正極と負極とセパレータとを含む積層物が扁平形状に捲回された電極群及び有底矩形筒状容器を備える角形非水電解質二次電池にも同様に適用することができる。

【0068】以上説明した本発明に係る非水電解質二次電池は、金属成分に、Al、Co、F、Mn、Ga、Ru及びNbよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素とNiが含まれているリチウム含有金属酸化物を含む活物質を備える正極と、負極と、前述した化5に示す化学式で表わされるリン酸エステル及び前述した化6に示す化学式で表わされるビニレンカーボネート誘導体を含有する非水電解質とを具備する。

【0069】このような二次電池によれば、放電容量及び充放電サイクル寿命を損なうことなく、釘刺し試験のように短絡状態で大電流が流れた際に正極活物質が発火するのを未然に防止することができる。

【0070】Niを含む金属とLiとの複合酸化物を活物質として含む正極を備える非水電解質二次電池は、釘刺し試験のように短絡状態で大電流が流れた際に、 LiCoO_2 のようなリチウム含有コバルト酸化物並びに LiMn_2O_4 のようなリチウムマンガン複合酸化物とは異なり、分解され易いため、放出された酸素原子が非水電解質を酸化させて爆発的な反応を生じ、発火に至る危険性がある。

【0071】金属成分に、Al、Co、F、Mn、Ga、Ru及びNbよりなる群から選択される少なくとも1種類の元素とNiが含まれているリチウム含有金属酸化物を含む活物質は、釘刺し試験のように短絡状態で大電流が流れた際に、分解反応が LiNiO_2 に比べて穏やかに生じるため、分解で生成した酸素原子によりリン酸エステルを三次元的に重合させることができ、活物質表面にポリメタリン酸の被膜を形成することができる。その結果、活物質分解の連鎖反応を断ち切ることができるため、分解により発生する酸素原子と非水電解質との反応を抑えることができ、電池温度の上昇を抑制することができ、破裂及び発火を未然に防止することができる。

【0072】従って、放電容量及び充放電サイクル寿命を損なうことなく、釘刺し試験時の急激な電池温度上昇が回避された非水電解質二次電池を実現することができる。

【0073】但し、 LiNiO_2 は、分解反応の進行が早いので、ポリメタリン酸の被膜では活物質分解の連鎖反応を停止させることができず、発火を未然に防止することが困難である。

【0074】本発明に係る非水電解質二次電池において、非水電解質中にエチレンカーボネート(EC)及びメチルエチルカーボネート(MEC)をさらに含有させることによって、負極表面に安定な保護皮膜を形成することができるため、非水電解質の還元分解を抑制することができ、充放電サイクル寿命を大幅に向上させることができる。

【0075】

【実施例】以下、本発明の実施例を前述した図面を参照して詳細に説明する。なお、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではなくその要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能である。

【0076】まず、以下の実施例で使用する液状非水電解質(非水電解液)及び正極活物質を以下に説明する方法で調製した。

【0077】<液状非水電解質の調製>溶媒としてトリメチルホスフェート、ジメチルモノエチルホスフェー

ト、トリエチルホスフェート、ビニレンカーボネート (VC)、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ジメチルカーボネート (DMC)、メチルエチルカーボネート (MEC) を用意し、下記表 1 に示す配合比で混合することにより 9 種類の非水溶媒を調製した。

【0078】各非水溶媒に LiPF_6 をその濃度が 1 mol/L になるように溶解させて非水電解液 1~9 を得た。

【0079】<正極活物質の合成>下記表 2 に示す組成になるように $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ と $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と LiF 等の添加元素を混合し、純水酸素 1 気圧中にて 550°C に 5 時間保持し、 650°C で 20 時間焼成した後、粉碎することにより、9 種類のリチウム含有複合酸化物粉末 (活物質 1~9) を得た。

【0080】(実施例 1)

<正極の作製>ポリフッ化ビニリデンを N-メチル-2-ピロリドンに溶解させた溶液に、正極活物質 1 と、導電剤としてのアセチレンブラックおよび人造黒鉛を加えて攪拌混合し、正極活物質 92.2 重量%、アセチレンブラック 1.8 重量%、人造黒鉛 2.2 重量%、ポリフッ化ビニリデン 3.8 重量% からなる正極合剤を調製した。この正極合剤をアルミニウム箔 (厚さ $20 \mu\text{m}$) の両面に塗布し、乾燥した後、ローラープレス機を用いて加圧成形して正極を作製した。

【0081】<負極の作製>メソフェーズピッチを原料としたメソフェーズピッチ炭素繊維をアルゴン雰囲気下、 1000°C で炭素化した後、平均繊維長 $30 \mu\text{m}$ 、平均繊維径 $11 \mu\text{m}$ 、粒度 $1 \sim 80 \mu\text{m}$ に 90 体積% が存在するように、かつ粒径 $0.5 \mu\text{m}$ 以下の粒子が少なく (5% 以下) なるように適度に粉碎した後、アルゴン雰囲気下で 3000°C にて黒鉛化することにより炭素質物を製造した。

【0082】ポリフッ化ビニリデンを N-メチル-2-ピロリドンに溶解させた溶液に前記炭素質物と人造黒鉛を加えて攪拌混合し、合剤組成が炭素質物 86.5 重量%、人造黒鉛 9.5 重量%、ポリフッ化ビニリデン 4 重量% からなる負極合剤を調製した。これを銅箔 (厚さ $15 \mu\text{m}$) の両面に塗布し、乾燥した後、ローラープレス機で加圧成形することにより負極を作製した。

【0083】<電池の組立て>前記正極および前記負極に、それぞれ、アルミニウム製の正極リード、ニッケル製の負極リードを溶接した後、前記正極と前記負極の間にポリエチレン製多孔質フィルムからなるセパレータを配置し、渦巻き状に捲回して電極群を作製した。

【0084】この電極群を有底円筒状ステンレス製容器内に収納し、電解液 1 を注液した後、封口処理等を行うことにより、前述した図 1 に示す構造を有し、直径が 18 mm で、長さが 650 mm の円筒形リチウムイオン二次電池を組み立てた。

【0085】(実施例 2~14 及び比較例 1~9) 正極活物質及び非水電解液の種類を下記表 3~表 4 に示すように変更すること以外は、前述した実施例 1 で説明したのと同様な構成の円筒形リチウムイオン二次電池を組み立てた。

【0086】得られた実施例 1~14 及び比較例 1~9 の二次電池について、 4.2 V 充電後、容器の側面から直径 2.5 mm の釘を 110 mm/S の速度でプレスを用いて刺しこみ、電池温度を測定し、最高到達温度を下記表 3~4 に示す。また、釘刺し試験での電池の温度上昇は、電池外面に張り付けられている熱電対により測定した。また、釘刺し試験により破裂・発火を生じなかったものを OK とし、破裂や発火を生じたものを NG とし、下記表 3~4 に併記する。

【0087】また、実施例 1~14 及び比較例 1~9 の二次電池について、 4.4 V 充電後に、前述したのと同様な釘刺し試験を行い、その結果を下記表 3~4 に示す。

【0088】また、実施例 1~14 及び比較例 1~9 の二次電池について、室温で充放電サイクル試験を実施し、500 サイクル時の容量維持率を求め、その結果を下記表 3~4 に示す。充放電サイクル試験は設計定格容量の 1C に相当する電流値で 4.2 V まで行った後、 4.2 V の定電圧で保持し、計 3 時間行った。放電は、同じ電流値で 2.7 V まで行った。放電と充電の間に 30 分の休止時間を設けた。また、500 サイクル時の容量維持率は、1 サイクル目の放電容量を 100% として算出した。

【0089】

【表 1】

(液状非水電解質の非水溶媒の組成;体積%)

	電解液 1	電解液 2	電解液 3	電解液 4	電解液 5	電解液 6	電解液 7	電解液 8	電解液 9
トリメチルホスフェート	9	9	5	—	—	10	—	—	—
ジメチルモノエチル ホスフェート	—	—	—	9	—	—	—	—	—
トリエチルホスフェート	—	—	—	—	9	—	—	—	—
ビニレンカーボネート	3	3	3	3	3	—	3	—	—
エチレンカーボネート	29	29	31	29	29	30	47	50	33
プロピレンカーボネート	—	—	—	—	59	—	—	50	—
ジメチルカーボネート	—	59	—	—	—	—	—	—	67
メチルエチル カーボネート	59	—	61	59	—	60	50	—	—

【0090】

【表2】

(正極活物質の組成;モル比)

	活物質 1	活物質 2	活物質 3	活物質 4	活物質 5	活物質 6	活物質 7	活物質 8	活物質 9
Li	1.15	1.2	1.15	1.08	1.1	1.0	1.1	1.0	1.0
Ni	0.85	0.8	0.85	0.92	0.747	0.711	0.75	0.743	1.0
O	1.85	1.8	1.62	1.9	1.85	2.0	2.0	2.0	2.0
F	0.15	0.2	0.38	0.1	0.15	—	—	—	—
Co	—	—	—	—	0.153	0.206	—	0.158	—
Al	—	—	—	—	—	0.083	—	0.081	—
Mn	—	—	—	—	—	—	0.3	—	—
Nb	—	—	—	—	—	—	—	0.018	—

【0091】

【表3】

	電解液の種類	活物質の種類	4.2V 釘刺し 最高到達温度	4.4V 釘刺し 最高到達温度	500 サイクル時 容量維持率(%)
実施例 1	電解液 1	活物質 1	90℃/OK	100℃/OK	90
実施例 2	電解液 3	活物質 1	95℃/OK	105℃/OK	92
実施例 3	電解液 4	活物質 1	95℃/OK	105℃/OK	92
実施例 4	電解液 5	活物質 1	100℃/OK	110℃/OK	95
実施例 5	電解液 1	活物質 5	90℃/OK	100℃/OK	90
実施例 6	電解液 3	活物質 5	95℃/OK	105℃/OK	92
実施例 7	電解液 4	活物質 5	95℃/OK	105℃/OK	92
実施例 8	電解液 5	活物質 5	100℃/OK	110℃/OK	95
実施例 9	電解液 1	活物質 2	90℃/OK	100℃/OK	90
実施例 10	電解液 1	活物質 3	95℃/OK	105℃/OK	85
実施例 11	電解液 1	活物質 4	95℃/OK	105℃/OK	85
実施例 12	電解液 1	活物質 6	100℃/OK	110℃/OK	80
実施例 13	電解液 1	活物質 7	100℃/OK	110℃/OK	80
実施例 14	電解液 1	活物質 8	100℃/OK	110℃/OK	80

【0092】

【表4】

	電解液の種類	活物質の種類	4.2V 釘刺し 最高到達温度	4.4V 釘刺し 最高到達温度	500 サイクル時 容量維持率(%)
比較例 1	電解液 6	活物質 1	90℃/OK	100℃/OK	0
比較例 2	電解液 7	活物質 1	450℃/NG	500℃/NG	80
比較例 3	電解液 8	活物質 1	450℃/NG	500℃/NG	80
比較例 4	電解液 9	活物質 1	450℃/NG	500℃/NG	80
比較例 5	電解液 1	活物質 9	100℃/OK	450℃/NG	40
比較例 6	電解液 2	活物質 9	110℃/OK	450℃/NG	30
比較例 7	電解液 3	活物質 9	115℃/OK	450℃/NG	50
比較例 8	電解液 4	活物質 9	115℃/OK	450℃/NG	50
比較例 9	電解液 5	活物質 9	120℃/OK	450℃/NG	60

【0093】上記実施例に示すリチウムイオン二次電池は、電解液に有機溶剤を使用するため、破裂、発火を抑制する必要がある。この破裂、発火を抑制するためには、電解液に使用する有機溶剤の種類に依存するが、電池の温度上昇を150℃以下、好ましくは100℃以下にすることが好ましい。150℃を超えると、破裂、発火に至る可能性がある。表1～表4から明らかなように、実施例1～14の二次電池は、4.2V充電状態並びに4.4V充電状態のいずれの釘刺し試験においても電池温度が150℃以下で、破裂、発火に至っていない。これに対し、比較例2～4の二次電池は、4.2V充電状態並びに4.4V充電状態のいずれの釘刺し試験においても電池温度が急激に上昇して400℃以上となり、破裂、発火に至った。また、比較例5～8のように、活物質9、つまり LiNiO_2 を使用した場合には、リン酸エステルを含む電解液1～5を使用しても4.4V充電後の釘刺し試験において電池温度が急激に上昇して400℃以上となり、破裂、発火に至った。

【0094】(比較例10) 正極活物質として LiCoO_2 で表わされるリチウム含有コバルト酸化物を用いると共に、液状非水電解質としてリン酸エステル無添加の電解液7を用いること以外は、前述した実施例1で説明したのと同様にして円筒形リチウムイオン二次電池を組み立てた。

【0095】(比較例11) 正極活物質として LiMn_2O_4 で表わされるリチウムマンガン複合酸化物を用いると共に、液状非水電解質としてリン酸エステル無添加の電解液7を用いること以外は、前述した実施例1で説明したのと同様にして円筒形リチウムイオン二次電池を組み立てた。

【0096】得られた比較例10及び比較例11の二次電池について、前述したのと同様にして4.2V充電状態並びに4.4V充電状態の釘刺し試験を行ったところ、比較例10の二次電池については、4.2V充電状態の釘刺し試験時の温度が95℃で、また、4.4V充電状態の釘刺し試験時の温度が105℃で、いずれの釘刺し試験においても破裂及び発火に至らなかった。一方、比較例11の二次電池については、4.2V充電状態の釘刺し試験時の温度が90℃で、また、4.4V充電状態の釘刺し試験時の温度が100℃で、いずれの釘刺し試験においても破裂及び発火に至らなかった。

【0097】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、釘刺し試験のような短絡状態で大電流が流れた際の電池温度上昇が抑制され、かつ放電容量及びサイクル寿命に優れた非水電解質二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る非水電解質二次電池の一例である円筒形非水電解質二次電池を示す部分切欠断面図。

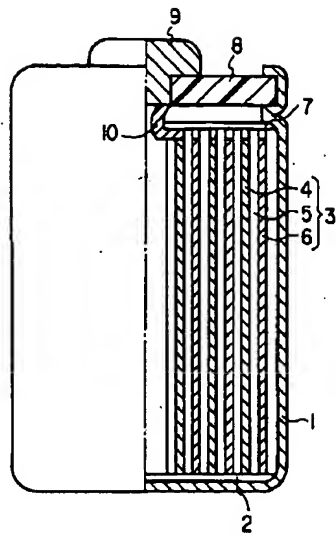
【図2】本発明に係る非水電解質二次電池の一例である薄型非水電解質二次電池を示す断面図。

【図3】図2のA部を示す断面図。

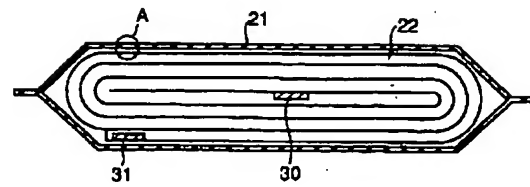
【符号の説明】

- 1…容器、
- 2…絶縁体、
- 3…電極群、
- 4…正極、
- 5…セパレータ、
- 6…負極。

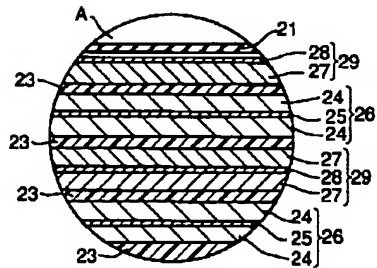
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AJ12 AK03 AL04
AL06 AL07 AL08 AL12 AM00
AM03 AM05 AM16 BJ02 BJ14
HJ02
5H050 AA07 AA08 AA16 BA17 CA08
CB05 CB07 CB08 CB09 CB12
HA02